ANNÉE 1947 — N° 89 —

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ des SCIENCES de L'UNIVERSITÉ de TOULOUSE

POUR OBTENIR

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques LÉONARD
Ingénieur-Chimiste I. C. T.
Licencié ès Sciences Physiques

1re THÈSE : **Contribution à l'étude du Butine Diol et de ses dérivés.**

2e THÈSE : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 11 Juillet devant la Commission d'Examen.

MM. DUPOUY, *Président.*
MIGNONAC, *Examinateur.*
BEDOS, *Examinateur.*

BRODARD ET TAUPIN
COULOMMIERS - PARIS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548928_0050

ANNÉE 1947 — N° 89 —

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ des SCIENCES de L'UNIVERSITÉ de TOULOUSE

POUR OBTENIR

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques LÉONARD
Ingénieur-Chimiste I. C. T.
Licencié ès Sciences Physiques

1re Thèse : **Contribution à l'étude du Butine Diol et de ses dérivés.**

2e Thèse : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 11 Juillet devant la Commission d'Examen.

MM. DUPOUY, *Président.*
MIGNONAC, *Examinateur.*
BEDOS, *Examinateur.*

BRODARD ET TAUPIN
COULOMMIERS - PARIS

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

Administration.

MM. DUPOUY. . . . . Doyen.
MIGNONAC . . . . . Assesseur.

Honorariat.

MM. DELTHEIL . . . . . Recteur honoraire, Doyen honoraire.
DOP . . . . . Doyen honoraire.
JACOB. . . . . Professeur honoraire.
DRACH . . . . . Professeur honoraire.
BOUASSE . . . . . Professeur honoraire.
SOURISSEAU . . . . Professeur honoraire.
CLARENS. . . . . Professeur honoraire.
CAMICHEL . . . . . Professeur honoraire, Membre de l'Institut.
MENGAUD. . . . . Professeur honoraire.
BUHL . . . . . Professeur honoraire.
DUFFOUR . . . . . Professeur honoraire.

Professeurs.

MM. ROY. . . . . Mécanique rationnelle et appliquée, correspondant de l'Institut.
DELTHEIL . . . . . Calcul différentiel et intégral.
VANDEL . . . . . Zoologie.
CATHALA . . . . . Chimie-physique et Electrochimie.
MIGNONAC . . . . . Chimie générale.
DESPAX. . . . . Zoologie appliquée et Hydrobiologie.
ESCANDE . . . . . Mécanique des fluides.
JACQUES . . . . . Mathématiques générales.
DUPOUY . . . . . Physique.
PICHOT . . . . . Physique.
GAUSSEN. . . . . Botanique.
CASTERAS. . . . . Géologie.
BEDOS . . . . . Chimie.
CHALAUD . . . . . Botanique agricole.
CAPDECOMME . . . Minéralogie.

Professeurs sans chaire.

MM. NOUVEL . . . . . Zoologie.
DUPIN . . . . . Electrotechnique.
TEISSIE-SOLIER. Electrotechnique.
GALLAIS . . . . . Chimie.

Maîtres de Conférences.

MM. MORQUER. . . . . Botanique.
RIVALS . . . . . Agriculture.

Chargé de Cours.

M. PALOQUE . . . . . Astronomie.

Chargé de Conférences.

M. DURAND . . . . . Astronomie.

Secrétairat.

M. DUCROS . . . . . Secrétaire.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MES PARENTS

A MA SŒUR

A MON MAITRE
M. GEORGES MIGNONAC

Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur de l'Institut de Chimie
de TOULOUSE.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude

du

BUTINE DIOL

ET DE SES DÉRIVÉS

INTRODUCTION

Les organomagnésiens acétyléniques découverts par Iotsisch en 1902 (1) et obtenus en faisant réagir les carbures acétyléniques vrais sur une solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium ont permis d'effectuer la synthèse d'un grand nombre de composés acétyléniques, parmi lesquels les alcools et glycols acétyléniques. Les monomagnésiens acétyléniques et le dimagnésien de l'acétylène réagissent en effet normalement sur les aldéhydes et les cétones en conduisant à des alcools secondaires et tertiaires dans le premier cas, et à des glycols bisecondaires et bitertiaires dans le second. La méthode appliquée à la condensation du trioxyméthylène avec le dimagnésien de l'acétylène (2) a permis à Iotsisch d'obtenir le butine 2 diol 1-4 sous forme d'un corps cristallisé dont le point de fusion est de 58°.

L'étude du butine diol a été reprise ultérieurement par R. Lespiau et (3) G. Dupont (4). Ces auteurs ont donné des indications précises sur sa préparation (réalisée suivant la méthode Iotsisch) et ont étudié ses propriétés physiques et quelques-uns de ses dérivés : le butane diol 1-4, le dibromo butène diol 1-4. D. Gauthier, à la même époque (5) a effectué la synthèse de quelques éthers oxydes du butène diol, par action des éthers oxydes halogénés $ROCH_2X$ sur le dimagnésien de l'acétylène : le diméthoxy 1-4 butine 2, et son dibromure, le diéthoxy 1-4 butine 2, le dipropoxy 1-4 butine 2, et le diisoomyl 1-4 butine 2.

Ce sont là les principaux travaux publiés jusqu'en 1938 sur le butine diol. A cette époque, l'I. G. Farben breveta un nouveau mode d'obtention du butine diol basé sur l'action de l'aldéhyde formique sur l'acétylène en présence de catalyseurs cupriques et argentiques et envisagea la préparation industrielle de ce produit. Au moment où nous avions déjà commencé nos recherches, Lozach publiait une intéressante étude sur l'hydratation du butine diol et de sa diacétine.

On peut dire qu'actuellement le butine diol peut être considéré comme une matière première intéressante pour la synthèse organique. Des résultats des plus importants ont déjà été obtenus : préparation du caoutchouc artificiel du type Buna, application à la synthèse du nylon, etc. Aussi nous avons jugé utile de faire une étude approfondie de la méthode de synthèse et d'obtenir, d'autre part, de nouveaux dérivés du butine diol pouvant servir eux-mêmes de point de départ pour la synthèse des composés acétyléniques.

Nous avons reconnu que, parmi ces dérivés, les esters halogénés du butine diol — qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été préparés —, pré-

sentaient un intérêt particulier en raison de la réactivité de l'halogène. A partir de ces esters, nous avons réalisé la synthèse de carbures, de diamine, de dinitrile et d'éthers oxydes acétyléniques.

Le présent travail comporte trois parties :

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre Premier

Étude de la préparation du butine diol par application de la méthode de l'I. G. Farben.

Chapitre II

Étude des propriétés du butine diol, fixation des différents éléments sur la triple liaison, préparation de diesters.

DEUXIÈME PARTIE

Chapitre Premier

Synthèse des dihalogénures et propriétés générales.

Chapitre II

Étude des fonctions esters halogénés : Action des alcoolates alcalins, des organomagnésiens, des amines et du cyanure de potassium sur les dihalogénures.

Chapitre III

Étude des propriétés de la triple liaison des esters halogénés : Fixation des halogènes et essais d'hydratation de la triple liaison.

Le présent travail a été effectué de mars 1944 à décembre 1946 au laboratoire de M. Mignonac, à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Toulouse.

Avant d'exposer le résultat de ces recherches, je tiens à exprimer à mon Maître, M. Georges Mignonac, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'Institut de Chimie, toute ma reconnaissance pour les conseils qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer et pour l'intérêt constant qu'il a toujours porté à mon travail.

Je désire également adresser mes remerciements à Monsieur le Doyen G. Dupouy et à Monsieur le Professeur Bedos qui ont bien voulu prendre part à la soutenance de ma thèse.

Mes remerciements vont également à la Direction Générale des Établissements Francolor qui, par les facilités qu'elle m'a accordées, a permis mon séjour dans un laboratoire de recherches.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU BUTINE DIOL

GÉNÉRALITÉS. — La synthèse du butine diol a été réalisée pour la première fois par IOTSISCH en 1906 (2) en faisant réagir le trioxyméthylène sur le dimagnésien de l'acétylène.

$$CH_2O + BrMg—C\equiv C—MgBr + CH_2O \longrightarrow BrMgOCH_2—C\equiv C—CH_2OMgBr.$$

Le complexe magnésien obtenu, décomposé par l'eau glacée, conduit au butine diol. Le produit décrit par IOTSISCH se présente sous forme d'une substance cristallisée fondant à 58°.

Cette préparation a été reprise par G. DUPONT (4) qui l'a réalisée dans les conditions suivantes :

a) On prépare d'abord le dimagnésien de l'acétylène, en faisant barboter de l'acétylène pendant quinze heures dans une solution éthérée de bromure d'éthyl-magnésium. L'acétylène a été au préalable purifié, en le faisant barboter dans 3 flacons laveurs contenant respectivement une solution chlorhydrique de $Hg\ Cl_2$, une solution nitrique de $(NO_3)_2\ Cu$, et une solution concentrée de KOH, puis desséché par passage sur de la potasse caustique et sur des fils de sodium.

b) Le trioxyméthylène est ensuite mis en contact avec le dimagnésien pendant plusieurs jours à froid. Il ne faut pas chauffer car la réaction peut devenir explosive. Le complexe magnésien ainsi obtenu est ensuite décomposé par l'eau glacée sulfurique. Après évaporation à sec de la solution aqueuse par distillation sous vide, il reste au fond du ballon le butine diol et des sels de magnésium. Si l'on essaie d'isoler le butine diol à partir de ce mélange par distillation sous vide, il peut y avoir explosion. En effet, les glycols acétyléniques distillés en présence de petites quantités de bromures peuvent se décomposer spontanément avec explosion. G. DUPONT est parvenu à isoler péniblement le butine diol à l'état cristallisé par extractions répétées à l'acétate d'éthyle.

En 1938, l'I. G. FARBEN prit une série de brevets pour la synthèse d'alcools et de glycols acétyléniques (8) par condensation directe des aldéhydes ou des cétones avec l'acétylène. Cette réaction, qui peut être comparée à une aldolisation, est effectuée en solution aqueuse en présence de catalyseurs constitués par des acétylures de cuivre et d'argent. La méthode

appliquée à la condensation du formol avec l'acétylène a conduit au butine diol, avec un rendement de 90 p. 100; elle a permis d'envisager la préparation de ce glycol.

PRÉPARATION DU BUTINE DIOL PAR LE PROCÉDÉ DE L'I. G. FARBEN. — Pour effectuer la synthèse du butine diol, on condense l'acétylène avec l'aldéhyde formique en présence d'un catalyseur formé d'un mélange d'acétylure de cuivre et d'acétylure d'argent :

$$CH_2O + HC \equiv CH + OCH_2 \longrightarrow CH_2OH - C \equiv C - CH_2OH.$$

La condensation peut avoir également lieu entre une molécule d'acétylène et une seule molécule de formol et conduire à l'alcool propargylique.

Les conditions indiquées par l'I. G. FARBEN sont les suivantes : à 50 parties de formol à 30 p. 100 on ajoute un catalyseur constitué par une partie de cupracétylène, 0,15 partie d'argyracétylène et deux parties de terre à foulon. On traite ce mélange, porté à 100°, dans un récipient d'acier spécial résistant à la pression par un mélange d'acétylène et d'azote sous 20 kilogrammes de pression (en proportions telles que la pression partielle de l'azote soit de 12 à 13 kilogrammes et la pression partielle de l'acétylène de 7 à 8 kilogrammes) jusqu'à saturation. Le produit de la réaction est isolé du catalyseur par filtration et on chasse l'eau par évaporation. La distillation du résidu sous pression réduite donne un peu d'alcool propargylique et le butine diol avec un rendement de 90 p. 100 par rapport au formol.

Ne disposant pas d'un appareillage qui nous aurait permis de travailler dans les conditions de l'I. G. FARBEN avec sécurité, nous avons dû modifier le mode opératoire et chercher à réaliser cette préparation sous la pression atmosphérique. Les premiers résultats obtenus n'étant pas satisfaisants, nous avons fait une étude systématique de l'influence de principaux facteurs de la réaction : température, concentration de la solution de formol, quantité de catalyseur utilisée, durée de passage de l'acétylène et agitation; la mise au point de cette réaction, qui nous paraissait simple, a exigé un long travail. Nous avons pu reconnaître, qu'en outre de la température et des proportions de catalyseur nécessaires, le rendement dépend surtout de la durée d'action de l'acétylène et du contact des masses réagissantes.

Après de nombreux essais, nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant :

L'acétylène, provenant d'une bombe d'acétylène dissous, est purifié dans des laveurs contenant, le premier de l'acide chromique en solution sulfurique et la deuxième, une solution de sulfate de cuivre.

La réaction est effectuée dans un ballon à trois tubulures d'une contenance de 2 litres. La tubulure A sert à l'arrivée de l'acétylène purifié; la tubulure centrale laisse passer un agitateur à joint d'eau; le rôle de ce dernier est d'établir un contact aussi intime que possible entre l'acétylène, la solution de formol et le catalyseur. La tubulure B est surmontée d'un réfrigérent à 5 boules; celui-ci sert à condenser l'eau, et sur ses parois se dépose

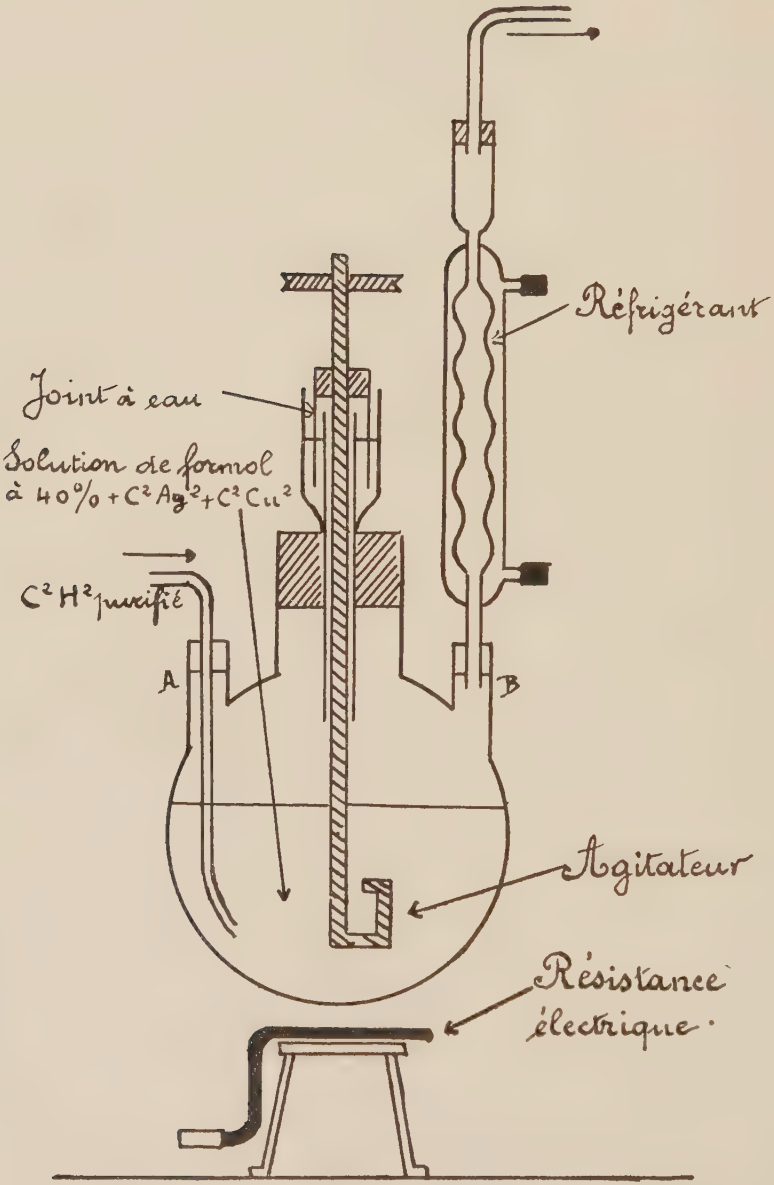
une partie du trioxyméthylène provenant du méthanal en excès entraîné par l'acétylène. Ce dernier est ensuite évacué à l'extérieur du laboratoire par un tube d'assez gros diamètre, afin d'éviter son obstruction par le trioxyméthylène. On diminue considérablement la polymérisation du méthanal dans le tube d'évacuation en séchant convenablement celui-ci avant l'expérience.

Préparation du catalyseur. — Le catalyseur est constitué par 9 parties d'acétylure cuivreux et une partie d'acétylure d'argent pour 200 parties de formol à 40 p. 100. On prépare séparément l'acétylure cuivreux et l'acétylure d'argent dans l'appareil servant à la synthèse du butine diol.

Acétylure cuivreux. — On fait passer un lent courant d'acétylène préalablement purifié, comme il a été indiqué plus haut, dans une solution ammoniacale de chlorure cuivreux (contenant 57 grammes de Cl_2Cu_2, correspondant à 45 grammes de C_2Cu_2) contenu dans le ballon à 3 tubulures et soumise à un brassage énergique avec l'agitateur. Quand la solution est complètement décolorée — ce qui demande environ 4 heures — on filtre et on lave soigneusement l'acétylure cuivreux avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent ni les réactions du cuivre, ni celles de l'ammoniaque. Le cupracétylène est ensuite conservé jusqu'à son utilisation dans une solution de formol saturée d'acétylène.

Acétylure d'argent. — On fait passer un lent courant d'acétylène dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent (contenant 7 gr. 5 de NO_3Ag correspondant à 5 grammes de C_2Ag_2). La préparation du C_2Ag_2 est achevée au bout d'une heure. On le filtre et on le lave soigneusement. Il est ensuite conservé dans une solution de formol saturée d'acétylène en attendant son utilisation. Il est indispensable de prendre des précautions dans la manipulation du C_2Ag_2 car il détone facilement, même humide, au contact d'un agitateur.

Marche d'une opération. — On introduit dans le ballon à 3 tubulures 1 kilogramme d'une solution de formol à 40 p. 100 et 50 grammes de catalyseur (45 grammes de C_2Cu_2 et 5 grammes de C_2Ag_2); on monte l'appareil comme le montre la figure 1. L'agitateur est en marche : il tourne à raison de 150 tours par minute. On envoie ensuite l'acétylène à travers l'appareil à une vitesse de 10 litres à l'heure. Quand ce dernier a été purgé de l'air qu'il contenait, on chauffe le ballon avec un dispositif électrique que l'on règle afin de maintenir l'ébullition du liquide pendant toute la durée de l'opération. L'essai dure une dizaine de jours, l'appareil fonctionnant 10 heures par jour; la nuit, le chauffage et l'agitation sont arrêtés, seul l'acétylène continue à circuler, à raison d'une bulle toutes les deux secondes, pour conserver le catalyseur en atmosphère d'acétylène. Au-delà de 10 jours, il ne se forme plus beaucoup de butine diol, le catalyseur ayant perdu de son activité. Si l'on opère en moins de 10 jours, il reste, à côté du butine diol,



Préparation du butine diol

du formol en quantité d'autant plus grande que l'expérience a duré moins longtemps.

Après refroidissement du ballon et de son contenu, on sépare le catalyseur de la solution du butine diol par filtration. La solution aqueuse du glycol, qui possède une couleur brun foncé, est distillée sous vide et au bain-marie afin d'éliminer le solvant, et le formol restant. Après cette opération, il reste un liquide brun foncé et visqueux, possédant une odeur caractéristique et se prenant en passe par refroidissement. Le produit brut ainsi obtenu, constitué par le butine diol et une certaine quantité de résine, doit être purifié. Rendement en produit brut : environ 120 grammes.

Nous avons essayé la purification par cristallisation dans l'acétate d'éthyle séché sur sulfate de soude. Cette méthode, déjà utilisée par G. DUPONT, nécessite un temps très long si l'on opère sur une grande quantité de matière brute, car il est nécessaire d'effectuer des extractions répétées. On obtient des petits cristaux fondant à 58°.

La méthode de purification breveté par l'I. G. FARBEN est la distillation directe sous un vide de 2 ou de 20 millimètres. Elle est possible dans le procédé de l'I. G. parce que le butine diol, ne renfermant pas de bromures, comme dans le cas de la méthode de IOTSISCH, ne risque pas de se décomposer avec explosion. C'est ce procédé que nous avons utilisé en soumettant le produit brut à la distillation sous un vide de 2 millimètres. Le butine diol passe à 125-126° sous 2 millimètres et se présente sous forme d'un liquide très faiblement coloré en jaune, se prenant en masse par refroidissement. 120 grammes de produit brut donnent de 95 à 100 grammes de glycol pur[1]. En fin de distillation, il reste un résidu noir (20 grammes) constitué par des produits goudronneux formés au cours de la réaction et par ceux résultant de la décomposition d'une petite quantité de butine diol sous l'influence de la chaleur; la proportion du glycol décomposé est assez faible, car si l'on soumet le diol pur à une deuxième distillation, il reste peu de produits goudronneux (de l'ordre de 2 à 3 p. 100 par rapport au poids du butine diol pur distillé).

1. Dans cette opération, réalisée avec un appareil relativement simple et en circuit ouvert le rendement ne dépasse pas 25 p. 100 par rapport au formol utilisé, une proportion importante de ce dernier étant évacuée avec l'excès d'acétylène. Mais nous pensons que par un perfectionnement de l'appareillage, le butine diol pourrait être obtenu à la pression atmosphérique avec des rendements satisfaisants.

***

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU BUTINE DIOL

A la température ordinaire, le butine diol a l'aspect d'un solide blanc fondant à 58°. A l'état liquide, il est faiblement coloré en jaune, il est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, un peu soluble dans l'acétate d'éthyle et le chloroforme, insoluble dans l'éther, le benzène, l'acétone, l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone. Il est très hygroscopique.

Le butine diol possède une liaison acétylénique et deux fonctions alcool primaire. Dans ce chapitre, nous étudierons les réactions correspondant à la triple liaison et aux fonctions alcools.

LIAISON ACÉTYLÉNIQUE. — La présence de la fonction acétylénique dans la molécule du butine diol se manifeste par une certaine instabilité vis-à-vis de la chaleur et par les réactions d'addition habituelles : fixation de l'hydrogène, des halogènes et des sels mercuriques.

Influence de la chaleur. — Le butine diol comme tous les composés acétyléniques, est sensible à l'action de la chaleur ; il commence à subir une décomposition notable à partir de 160°. Il doit donc être distillé sous une pression aussi faible que possible afin de diminuer les pertes par carbonisation.

Fixation de l'hydrogène sur le butine diol. — Cette hydrogénation a déjà été réalisée en 1912 par R. Lespiau (3) en présence du noir de platine de Löw. Nous avons effectué la fixation de 4 atomes d'hydrogène en présence de nickel Raney dans les conditions suivantes : 2 gr. 5 de butine diol dans 50 grammes d'alcool sont agités en atmosphère d'hydrogène avec du nickel Raney obtenu à partir de 3 grammes d'alliage 38 p. 100, à la température de 15° ; la quantité théorique d'hydrogène, soit 1 l. 13, est fixée au bout d'une heure. La solution alcoolique contenant le produit d'hydrogénation du butine diol est séparée du catalyseur par filtration. Après élimination du solvant, on obtient un résidu visqueux qui, par distillation à la pression atmosphérique, donne un liquide presque incolore, passant à 230-231°. Il se solidifie dans un mélange réfrigérant. Le solide obtenu fond à 16°. C'est le butane diol normalement attendu. Celui-ci, soumis à la déshydratation au moyen d'anhydride phosphorique, conduit au tétrahydrofuranne, bouillant à 66° sous 760 millimètres.

Fixation des halogènes. — Jusqu'à présent, seule la fixation du brome a été étudiée par LESPIAU (3). Nous avons pu, pour notre part, réaliser la synthèse du diiodo 2-3 butène 2 diol 1-4.

Dibromo 2-3 butène 2 diol 1-4 : Voulant comparer la fixation du brome et de l'iode sur le butine diol, nous avons repris l'étude du dérivé bromé et l'avons préparé par la méthode de LESPIAU : à une solution de 1 gramme de butine diol dans 20 grammes de chloroforme, nous ajoutons peu à peu la quantité théorique d'une solution chloroformique de brome à 10 p. 100, soit 18 gr. 5. L'absorption est lente et la solution est décolorée au bout de 3 heures. Après traitement de la solution chloroformique par la soude diluée et distillation du chloroforme, il reste un résidu marron, que l'on reprend par 20 centimètres cubes de benzène bouillant. Par refroidissement, il se dépose de longues aiguilles incolores et soyeuses, identiques à celles décrites par LESPIAU et de même point de fusion (F = 116-117°). Rendement = 2 gr. 7 (80 p. 100).

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 0291; Br Ag = 0 gr. 0441.
Br p. 100 = 66,49; calculé pour

$$CH_2OH — CBr = CBr — CH_2OH = 65,04.$$

Diiodo 2-3 *butène* 2 *diol* 1-4 : Nous avons constaté que ce corps est d'obtention facile. On chauffe à reflux pendant 8 heures 3 grammes de butine diol avec une solution éthérée d'iode (7 grammes d'iode + 150 centimètres cubes d'éther). Au bout de ce temps, la solution éthérée n'est plus que légèrement jaune; au fond du ballon se trouvent des cristaux jaunâtres constituant le dérivé diiodé. Après essorage de ces derniers, la solution éthérée abandonne, après distillation de l'éther, des cristaux presque blancs. On les purifie par lavage à l'éther. Ils sont faiblement solubles dans l'éther, insolubles dans l'alcool, le benzène, le chloroforme. Ils fondent à 176° avec décomposition. Rendement = 9 gr. 5 (90 p. 100).

Dosage de l'iode : Subst. = 0 gr. 0310; IAg = 0 gr. 0431.
I p. 100 = 75,19; calculé pour

$$CH_2OH — CI = CI — CH_2OH = 74,89.$$

Fixation des sels mercuriques : essais d'hydratation de la liaison acétylénique. — La présence de la liaison acétylénique se manifeste par l'addition des sels de mercure sur le butine diol : si la fixation est lente avec le chlorure mercurique en solution alcoolique concentrée, même en chauffant, elle est par contre plus rapide dans ces conditions avec le sulfate mercurique acide, lequel donne un précipité blanc. Celui-ci vire au gris si l'on prolonge le chauffage. Il ne nous a pas été possible d'effectuer la synthèse du glycol cétone : il se forme des produits de polymérisation noirâtres. Cette hydratation a été également tentée par LOZACH (6). Cet auteur explique la formation de produits de polymérisation en admettant que l'acyloïne $CH_2OH — CO — CH = CH_2$, provenant de la déshydratation du gly-

col cétone, se polymérise avec la plus grande facilité. Il a constaté d'autre part, que si l'on transforme le butine diol en diacétate correspondant, on peut réaliser l'hydratation de la liaison acétylénique.

FONCTIONS ALCOOLS. — Nous avons tenté d'obtenir par oxydation du glycol l'acide butine dioïque, puis nous avons préparé quelques dérivés du butine diol, notamment son diphényluréthane.

Oxydation du butine diol : essais d'obtention de l'acide acétylène dicarbonique. — Le butine diol étant maintenant un produit industriel, il était intéressant de l'utiliser comme matière première pour la préparation de l'acide acétylène dicarbonique et, dans ce but, nous avons tenté son oxydation. De nombreux essais ont été entrepris avec différents oxydants et dans des conditions variées : essais d'oxydation avec l'anhydride chromique en solution acétique, l'eau oxygénée, l'acide azotique concentré, seul en solution dans l'anhydride acétique. Tous ces oxydants ont provoqué la rupture de la molécule au niveau de la triple liaison, et nous avons observé la formation d'acide oxalique. Nous n'avons pu instituer une méthode permettant de passer du glycol au diacide correspondant.

Diphényluréthane du butine diol. — L'isocyanate de phényl chauffé pendant 15 heures à 120° avec le butine diol donne le diphényluréthane correspondant, que l'on obtient à l'état pur par cristallisation dans l'éther de pétrole. Il se présente sous forme de petits cristaux fondant à 139°.

Dosage d'azote : (Kjehldahl) : Subst. = 7 mgr. 80; N. p. 100 = 9, 2; calculé = 9,4.

ESTERS DU BUTINE DIOL. — Esters d'acides organiques. — Nous avons fait réagir successivement sur le butine diol l'anhydride acétique, le chlorure de benzoyle et le chlorure de cinnamyle.

Diacétate de butine diol : Nous avions déjà préparé ce diacétate quand nous avons eu connaissance du travail de Lozach (6). On chauffe à la température d'ébullition de l'anhydride acétique 5 grammes de butine diol avec 60 grammes d'anhydride acétique, en présence de 1 gramme d'acétate de sodium fondu. La présence de celui-ci réduit de moitié le temps nécessaire à la réaction (7 heures au lieu de 15). L'excès d'anhydride joue le rôle de solvant. Quand la réaction est terminée, on élimine dans le vide l'acide acétique et l'excès d'anhydride acétique. Le liquide brun restant (9 grammes) est distillé sous 2 millimètres; il conduit à un liquide incolore d'odeur caractéristique. Rendement 7 grammes (70 p. 100). E_2 = 103-104°.

Le corps obtenu représente un composé en surfusion; cet état de surfusion peut se maintenir pendant un temps assez long, et sous l'influence d'un choc, le produit peut se prendre brusquement en masse. Il se présente alors sous forme d'aiguilles prismatiques fondant à 30°. En possession de cristaux pour l'amorçage, on peut faire cristalliser immédiatement le produit obtenu dans

des préparations ultérieures. Il est vraisemblable que le produit décrit par LOZACH (E_{14} = 126-127°) est une substance maintenue en surfusion par de petites quantités d'impuretés.

Saponification : 50 milligrammes de diacétine sont saponifiés par une quantité donnée de potasse alcoolique 0, 1 N, soit 10 centimètres cubes, supérieure à la quantité théorique. La saponification a lieu à froid. On dose ensuite l'excès de potasse par une solution d'acide sulfurique 0,1 N.

KOH en excès = 4 cc. 25; KOH ayant réagi = 5 cc. 75 ou 0 gr. 0320 KOH; KOH calculée pour 50 milligrammes de substance = 5 cc. 85 ou 0 gr. 0321 KOH.

Fixation du brome : La diacétine fixe deux atomes de brome. On agite 1 gramme de diacétine dissous dans 10 grammes de chloroforme avec 9 gr. 5 de solution chloroformique de brome à 10 p. 100. La décoloration est complète au bout de 1 h. 30; après traitement habituel, nous avons isolé le dibromure sous forme d'aiguilles par cristallisation dans le benzène. F = 101°.

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 0243; Br Ag = 0 gr. 0280.
Br p. 100 = 49,03; calculé pour

$$CH_3COOCH_2 — CBr = CBr — CH_2COOCH_3 = 48,49.$$

Dibenzoate de butine diol :

$$C_6H_5COO — CH_2 — C \equiv C — CH_2 — COOC_6H_5.$$

Le dibenzoate de butine diol est préparé selon la méthode de LIANG CHI KWEK (9), par condensation du butine diol avec le chlorure de benzoyle en présence de pyridine.

$$C_6H_5COCl + HOCH_2 — C \equiv C — CH_2OH + ClCOC_6H_5 \longrightarrow$$
$$C_6H_5COO — CH_2 — C \equiv C — CH_2 — COOC_6H_5 + 2HCl.$$

La pyridine fixe l'acide chlorhydrique dégagé au cours de la réaction et intervient également comme solvant du glycol.

Mode opératoire : Dans un ballon de 500 centimètres cubes à trois tubulures (avec réfrigérant ascendant, agitateur à joint de mercure et ampoule à brome), plongé dans l'eau glacée, on dissout 5 grammes de butine diol (1 molécule) et 12 grammes de pyridine (2 molécules) dans 100 centimètres cubes d'éther anhydre; on fait couler goutte à goutte la solution éthérée de chlorure de benzoyle (15 grammes ou 2 molécules) dans 30 centimètres cubes d'éther anhydre. A chaque goutte, il se produit un précipité blanc de chlorhydrate de pyridine. Après addition de la totalité du chlorure de benzoyle, on chauffe à reflux pendant un quart d'heure, puis on traite par l'eau alcaline et décante la solution éthérée. Après avoir chassé l'éther, il reste une masse visqueuse légèrement jaune se prenant rapidement en masse; par recristallisation dans l'alcool à 95°, on obtient le dibenzoate sous forme de petits cristaux blancs (F = 72°); sur les parois du ballon où s'est effectuée la prise en masse du produit, on observe de magnifiques aiguilles

blanches, quelques-unes longues de 2 centimètres et disposées en étoiles. Rendement = 13 grammes (80 p. 100).

Saponification : A 0 gr. 0487 de dibenzoate dissout dans 30 centimètres cubes d'alcool à 95°, on ajoute 50 centimètres cubes de potasse alcoolique 0,1 N.

On chauffe à reflux, puis on dose l'excès de potasse.

KOH en excès = 7 cc. 6; KOH ayant réagi = 33 cc. 4 ou 0 gr. 1837; calculé pour 0 gr. 487 de substance = 0 gr. 1856.

Dicinnamate de butine diol :

$C_6H_5 — CH = CH — COOCH_2 — C \equiv C — CH_2 — COO — CH = CH — C_6H_5$.

5 grammes de butine diol et 10 grammes de pyridine en solution dans 100 centimètres cubes d'éther anhydre sont traités par 20 grammes de chlorure de cinnamyle en solution dans 30 centimètres cubes d'éther anhydre. Après traitement habituel, on obtient un produit visqueux incristallisable par refroidissement. On le dissout dans 20 centimètres cubes d'alcool bouillant; on obtient par refroidissement une prise en masse de tout le liquide. Après essorage des cristaux et une deuxième cristallisation dans l'alcool, il se forme de petits cristaux blancs (F = 90°). Rendement = 11 gr. (95 p. 100).

Saponification : 0 gr. 4721 de produit dissout dans 50 centimètres cubes d'alcool à 95° sont chauffés à reflux pendant une heure et demie avec 50 centimètres cubes de potasse alcoolique 0,1 N. :

KOH en excès = 22 cc. 5; KOH ayant réagi = 27 cc. 5 ou 0 gr. 1512.

Calculé pour 0 gr. 4721 = 0 gr. 1528.

ESTERS DIHALOGÉNÉS : Voir deuxième partie.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

SYNTHÈSE DES ESTERS DIHALOGÉNÉS DU BUTINE DIOL

GÉNÉRALITÉS. — Dans le chapitre II de la première partie, nous avons réalisé la préparation de quelques diesters du butine diol obtenus à partir d'acides organiques. Dans cette seconde partie, nous nous occuperons de la synthèse de diesters halogénés et de leurs propriétés chimiques. Nous avons préparé et étudié 3 esters dihalogénés : le dichloro 1-4 butine 2, le dibromo 1-4 butine 2 et le diiodo 1-4 butine 2.

DICHLORO-1-4 BUTINE 2. — Le butine diol possédant deux fonctions alcool primaire, le remplacement des deux oxhydriles par deux atomes de chlore doit conduire au dichlorure correspondant. Nous avons réalisé la synthèse de ce corps en nous inspirant de la méthode de préparation des chlorhydrines des alcools acétyléniques donnée par LIANG CHI KWEK (10). Celles-ci sont obtenues en solution éthérée, par action du chlorure de thionyle sur les alcools acétyléniques en présence de pyridine :

$$R - C \equiv C - CH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow R - C \equiv C - CH_2Cl + SO_2 + 2HCl.$$

Étant donné la grande affinité de HCl pour la triple liaison on empêche sa fixation sur celle-ci au moyen de la base tertiaire qui le fixe à l'état de chlorhydrate. La pyridine possède la propriété de former avec le butine diol, comme avec les autres alcools une combinaison (11) soluble dans l'éther.

Il est indispensable, pour avoir un bon rendement, de travailler dans un appareil parfaitement sec et avec des produits anhydres : pour cela, le butine diol est placé pendant plusieurs jours dans un dessiccateur à vide et la pyridine est distillée sur soude avant chaque expérience.

Mode opératoire : L'expérience est réalisée dans un ballon à trois tubulures ; la tubulure centrale laisse passage à un agitateur mécanique à joint de mercure fonctionnant pendant toute l'expérience ; l'une des tubulures latérales supporte une ampoule à brome contenant la solution éthérée de $SOCl_2$; l'autre tubulure latérale est surmontée d'un réfrigérant ascendant, suivi d'un tube de verre : le gaz sulfureux, issu de la réaction, est ainsi éli-

miné à l'extérieur du laboratoire, mais une partie de ce gaz reste dissous dans l'éther.

On introduit dans le ballon 30 grammes de glycol sec, 70 grammes de pyridine et 200 centimètres cubes d'éther anhydres. On fait couler goutte à goutte la solution éthérée de $SOCl_2$ (80 grammes de $SOCl_2$ + 100 centimètres cubes d'éther). A chaque goutte, il se forme un précipité blanc de chlorhydrate de pyridine et il y a apparition de fumée blanche dans le réfrigérant. Au début, la réaction est vive et il faut refroidir le ballon. Après addition complète du $SOCl_2$, on chauffe à reflux pendant 3 heures. On observe deux couches dans le ballon. Les expériences préliminaires ont permis d'établir :

a) que la couche supérieure éthérée de couleur jaune renferme la majeure partie du dichlorure;

b) que la couche inférieure visqueuse contient, outre un peu de dichlorure, le chlorhydrate de pyridine et une combinaison d'addition du dichlorure et de la pyridine que nous étudierons plus loin.

Pratiquement, pour isoler le dichlorobutine, on jette le tout dans l'eau glacée; la totalité du dérivé dichloré passe dans la couche éthérée. Celle-ci est décantée, lavée avec de l'acide sulfurique à 10 p. 100, puis à l'eau bicarbonatée et enfin séchée sur sulfate de soudre anhydre. On chasse l'éther. Le liquide jaune restant (37 grammes) est distillé sous une pression de 20 millimètres. On obtient un liquide incolore se colorant en jaune sous l'action de la lumière et soluble dans les solvants organiques. E_{20} = 175-76°. Rendement 29 grammes (70 p. 100). On ne peut dépasser ce rendement en raison de la formation du composé d'addition de la pyridine et du dichlorure qu'il est impossible d'éviter dans ces conditions.

Dosage du chlore : Subst. = 81 mg. 2; ClAg = 188 mg. 9; Cl p. 100 = 56,9; calculé pour

$$CH_2Cl - C \equiv C - CH_2Cl = 57,38.$$

Constantes physiques : N_{20}^{23} = 1,5.026. D_{23} = 1,236; R. M. trouvée = 29,5; calculée = 28, 40.

DIBROMO 1-4 BUTINE 2. — Les premières préparations du dibromobutine ont été effectuées par action du tribromure de phosphore sur le butine diol en présence de pyridine et en milieu éthéré (11).

$$3CH_2OH - C \equiv C - CH_2OH + 2PBr_3 \longrightarrow 3CH_2Br - C \equiv C - CH_2Br + 2P(OH)_3.$$

La pyridine n'intervient ici qu'à titre de solvant du butine diol. Ces premiers essais nous ont montré que, dans ces conditions, les rendements en dibromobutine étaient faibles et variaient en raison inverse de la quantité de pyridine utilisée. Cette remarque nous a conduit à penser que cette amine se condensait avec le dibromo-butine au fur et à mesure de sa formation. Les expériences ultérieures ont donc été réalisées sans pyridine. Cette modification ne nous ayant pas encore permis de dépasser un rendement de 30 p. 100 nous avons songé à utiliser un solvant à point d'ébullition plus

élevé, le benzène. L'usage de ce dernier nous a donné d'excellents résultats. Voici le mode opératoire utilisé :

La réaction est effectuée dans l'appareil déjà utilisé pour la préparation du dichlorure. On introduit dans le ballon 50 grammes de butine diol sec et bien pulvérisé et 250 grammes de benzène anhydre. En raison de l'insolubilité du glycol dans ce solvant, le mélange réactionnel est agité énergiquement. Le ballon étant refroidi extérieurement par un bain d'eau glacée, on fait couler goutte à goutte la solution benzénique de PBr_3 (105 grammes de PBr_3 + 100 grammes de C_6H_6). Après addition de la solution de PBr_3, on chauffe à reflux pendant 2 heures.

Le contenu du ballon est alors formé de deux couches : la couche inférieure noirâtre peu importante renferme le butine diol n'ayant pas réagi, un peu de dibromobutine et des goudrons. La couche supérieure contient la majeure partie du produit. On jette le tout dans un égal volume d'eau glacée : l'acide phosphoreux formé au cours de la réaction passe en solution aqueuse et le tribromure de phosphore en excès est décomposé. On décante et on conserve la couche inférieure. On la sèche par sulfate de soude anhydre, puis on élimine le benzène par distillation sous 100 millimètres. Le résidu jaune pesant 110 grammes est distillé sous 20 millimètres. On obtient un liquide très faiblement coloré en jaune, se colorant ensuite rapidement en jaune foncé sous l'action de la lumière et soluble dans les solvants organiques habituels. Rendement = 100 grammes (80 p. 100).

Dosage du brome : Subst. = 59 mg. 4; BrAg = 104 mg. 4.
Br p. 100 = 75,32; calculé pour

$$CH_2Br - C \equiv C - CH_2Br = 75,47.$$

Constantes physiques : E_{20} = 108-110°. N_D^{17} = 1,5863. D_{17} = 2,091.
R. M. trouvée = 34,03; calculée = 34,10.

C'est un produit puissamment lacrymogène et vésicant; il provoque de graves brûlures.

DIIODO 1-4 BUTINE 2. — Nous avons enfin effectué la préparation du dérivé diiodé du butine diol par action de l'iodure de potassium sur le dichloro butine [méthode de DARZENS (11)]. Aucune indication n'étant donnée dans la littérature sur le mode opératoire, nous croyons utile de décrire la technique mise en œuvre :

L'appareil utilisé est le même que précédemment. Dans le ballon contenant une solution hydroalcoolique d'iodure de potassium porté à l'ébullition (14 grammes de KI, 300 centimètres cubes d'alcool à 95° et 50 centimètres cubes d'eau), on fait couler goutte à goutte une solution alcoolique de dichloro-butine (5 grammes dans 20 centimètres cubes d'alcool à 95°). On poursuit l'ébullition pendant 2 heures. Après refroidissement, on sépare par filtration le chlorure de potassium formé, puis on élimine le solvant sous pression réduite. Après une nouvelle séparation de l'iodure et du chlorure

de potassium, qui ont précipité pendant cette distillation, il reste un liquide sirupeux ne tardant pas à se perdre en masse. Le corps ainsi obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool ou le benzène. La purification est longue. Rendement : 6 grammes (50 p. 100).

C'est un solide blanc, se présentant sous forme de petits cristaux. Il est moyennement soluble dans le benzène et l'alcool bouillants. Il fond avec décomposition à 150° en donnant des vapeurs d'iode. Il est lacrymogène et attaque la peau en provoquant des brûlures assez sérieuses, mais beaucoup moins graves que celles dues au dibromo-butine.

Dosage de l'iode : Subst. = 28 mg.1 ; IAg = 44 mg. 3 ;
I p. 100 = 85,20. Calculé pour

$$CH_2I - C \equiv C - CH_2I = 83,07.$$

CHAPITRE II

ÉTUDE DES FONCTIONS HALOGÈNES DES DIHALOGÉNOBUTINES

GÉNÉRALITÉS. — Nous avons reconnu au cours de ce travail que les dihalogénobutines, notamment le dibromure, possédaient une réactivité intéressante. Cette facilité de réaction résulte de la présence de l'halogène sur un carbone voisin de celui qui supporte la triple liaison. Le dichloro- et le dibromobutine seront spécialement étudiés. Quant au diiodobutine, il nous a paru moins intéressant en raison de sa faible solubilité dans les solvants organiques.

L'étude de l'action du dichloro- et du dibromobutine sur les alcoolates alcalins, les organomagnésiens, les amines et le cyanure de potassium a permis la synthèse de diéthers oxydes, de carbures acétyléniques monohalogénés ou symétriques, de diamine aromatique acétylénique et composés d'addition avec les amines, de dinitrile acétylénique et de sa diamide.

ACTION DES ALCOOLATES SUR LES DIHALOGÉNURES. — Les diéthers oxydes du butine diol connus jusqu'à ce jour, appartiennent à la série aliphatique; ce sont les diéthers méthylique, éthylique, propylique, isobutylique et isoamylique. D. GAUTHIER (5) les a préparés par action des éthers oxydes halogénés $R - O - CH_2X$ sur le dimagnésien de l'acétylène.

Par condensation directe d'un des dihalogénures avec les alcoolates, nous avons fait non seulement la synthèse du diéther éthylique, mais encore celle du diéther phénolique qui n'avait pas été décrite. Cette méthode s'applique aux séries aliphatique et aromatique. Il est nécessaire d'opérer avec un excès d'alcoolate (deux fois la quantité théorique) si l'on veut obtenir de bons rendements.

Diéthoxy 1-4 butine 3. — Ce corps, déjà obtenu par D. GAUTHIER, en condensant l'oxyde de chlorométhyle et d'éthyle avec le dimagnésien de l'acétylène, a pu être préparé par nous par condensation de l'éthylate de sodium avec le dichloro- ou le dibromobutine :

$$C_2H_5ONa + XCH_2 - C \equiv C - CH_2X + NaOC_2H_5 \longrightarrow$$
$$C_2H_5O - CH_2 - C \equiv C - CH_2 - OC_2H_5 + 2NaX.$$

Mode opératoire : Dans une solution alcoolique concentrée d'éthylate de sodium (deux fois la quantité théorique), obtenue en dissolvant 4 gr. 6 de sodium dans 80 centimètres cubes d'alcool absolu, et portée à l'ébullition, on fait couler goutte à goutte une solution alcoolique de dihalogénobutine (6 grammes de dichloro- ou 10 grammes de dibromobutine dans 20 centimètres cubes d'alcool). Chaque goutte donne naissance à un précipité blanc de chlorure de sodium ou de bromure de sodium. On constate, en outre, que la réaction est fortement exothermique. Quand l'addition est terminée, on poursuit le chauffage à reflux pendant 30 minutes. La solution alcoolique vire au jaune foncé. L'isolement du diéthoxybutine ne doit pas se faire par distillation fractionnée. Ce composé est, en effet, facilement entraînable par l'alcool, et sa présence dans l'alcool distillé se reconnaît à une rapide fixation du brome. Pour l'isoler, on traite la solution alcoolique par l'eau. Le diétheroxyde brut se sépare du liquide hydroalcoolique. Après décantation, on le purifie par distillation sous un vide de 20 millimètres. Rendement moyen 5 grammes (70 p. 100). Ce rendement est plus élevé que celui obtenu par l'ancienne méthode (45 p. 100).

Remarque : Le rendement de 70 p. 100 n'est atteint que si l'on opère avec un excès d'alcoolate. En utilisant la quantité théorique d'alcoolate, il n'est pas possible de dépasser un rendement de 50 p. 100.

Le produit obtenu est un liquide incolore immédiatement après la distillation. Il se colore peu à peu en jaune à l'abri de la lumière.

Constantes physiques : $E_{20} = 80\text{-}81^{o}$; $E_{760} = 180^{o}$ (avec décomposition) — $N_D^{22} = 1{,}4348$; $D_{22} = 0{,}916$.

R. M. trouvée = 39,65; calculée d'après

$$C_2H_5O - CH_2 - CH \equiv C - CH_2 - OC_2H_5 = 40{,}40.$$

Le diéthoxybutine donne avec le réactif de DENIGES un précipité blanc. Il décolore rapidement une solution chloroformique de brome. Si l'on agite un gramme de diéthoxybutine dans 10 grammes de chloroforme avec 6 grammes de solution chloroformique de brome à 10 p. 100, on obtient après traitement habituel, 2 grammes d'un liquide visqueux et jaune, indistillable sous 2 millimètres. Nous n'avons pu le faire cristalliser ni par refroidissement à — 70°, ni en présence de solvants.

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 0383; BrAg = 0 gr. 0481

Br p. 100 = 53,44; calculé pour

$$C_2H_5O - CH_2 - CBr = CBr - CH_2 - OC_2H_5 = 52{,}98.$$

Le diéthoxybutine a fixé deux atomes de brome.

Diphénoxy 1-4 butine 2. — Ce composé, inconnu jusqu'ici, a été préparé par condensation de 6 grammes de dibromobutine avec une solution de 14 grammes de phénate de soude dans 70 centimètres cubes d'alcool à 95°. Après précipitation par l'eau, le diéther oxyde brut pesant 4 grammes est

purifié par distillation sous 20 millimètres. Rendement = 3 grammes (60 p. 100).

C'est un liquide faiblement jaune, immédiatement après la distillation. Il se colore à la longue en jaune foncé.

Constantes physiques : $E_{20} = 160° — N_D^{22} = 1,5494 — D_{22} = 1,083$.
R. M. trouvée = 69,91 ; calculée d'après

$$C_6H_5O — CH_2 — C \equiv C = CH_2 — OC_6H_5 = 70,19.$$

Le diéphénoxy 1-4 butine 2 décolore rapidement une solution chloroformique de brome. Il ne nous a pas été possible d'isoler le dérivé dibromé correspondant à l'état pur ; le produit obtenu après élimination du chloroforme ne cristallise pas ni par refroidissement, ni en présence de solvants ; il se décompose par distillation sous 2 millimètres.

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 0273 ; BrAg = 0 gr. 0264.
Br p. 100 = 41,03 ; calculé pour

$$C_6H_5O — CH_2 — CBr = CBr — CH_2 — OC_6H_5 = 40,10.$$

ACTION DU MAGNÉSIUM. — Le butine diol donnant facilement des dérivés dihalogénés, nous avons assayé de faire réagir sur eux le magnésium afin de les transformer en organomagnésiens. Nous avons laissé le magnésium en contact avec l'un des deux dihalogénures en solution dans l'éther anhydre et chauffé le mélange réactionnel à reflux pendant 48 heures. Il nous a été impossible d'obtenir l'un quelconque des deux dérivés : $ClMgCH_2 — C \equiv C — CH_2MgCl$ et $BrMgCH_2 — C \equiv C — CH_2MgBr$. En effet, après décomposition par l'eau glacée, nous avons récupéré intégralement le dihalogénure et nous n'avons pu caractériser le butine 2. Il ne s'est pas formé non plus de monomagnésien $XMg — CH_2 — C \equiv C — CH_2X$.

ACTION DES ORGANOMAGNÉSIENS. — La formation de carbures halogénés non saturés à partir de dihalogénures non saturés a déjà été étudiée par plusieurs auteurs. R. Lespiau (12) et Bourguel (13), notamment, ont préparé des carbures 2 bromés 1 éthyléniques par action des organomagnésiens sur le propylène dibromé.

$$RMgBr + BrCH_2 — CBr = CH_2 \longrightarrow R — CH_2 — CBr = CH_2 + MgBr_2 \quad (1)$$

Ici, l'atome de brome entrant en réaction avec RMgBr est celui qui n'est pas fixé sur la double liaison. Puis Braun et Lenke (14) ont effectué la condensation du dibromobutène $BrCH_2 — CH = CH_2Br$, et du bromure de phénylmagnésium. En opérant avec deux molécules de magnésien, on observe la formation de phénylbromobutène $C_6H_5—CH_2—CH=CH—CH_2Br$. Mais en utilisant un excès d'organomagnésien, on peut obtenir le diphénylbutène symétrique en très faible quantité.

Nous avons donc tenté la condensation des dihalogénobutines avec les organomagnésiens afin de préparer les carbures acétyléniques monohalo-

génés ($RCH_2 - C \equiv C - CH_2X$) et si possible les carbures acétyléniques symétriques ($RCH_2 - C \equiv C - CH_2R$). C'est dans ce but que nous avons étudié l'action du bromure d'éthylmagnésium et du bromure de phénylmagnésium sur les dihalogénobutines.

CONDENSATION DES DIHALOGÉNOBUTINES AVEC LE BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM. — Nous avons étudié cette réaction avec le dichloro- et le dibromobutine. Dans chaque cas, nous avons fait varier les proportions respectives des dihalogénobutines et de bromure d'éthylmagnésium, afin d'essayer de mettre en évidence les conditions de formation des carbures acétyléniques monohalogénés et du dipropylacétylène. Voici les résultats auxquels nous sommes parvenus :

a) Avec le dichlorobutine : Dans un ballon de 500 centimètres cubes, surmonté d'un réfrigérant ascendant, avec tube desséchant, et d'une ampoule à brome, on prépare le bromure d'éthylmagnésium à partir de 4 gr. 8 de magnésium en tournure et de 24 grammes de C_2H_5Br (2 molécules), en solution dans 50 centimètres cubes d'éther anhydre. Quand le magnésium a disparu, on fait couler goutte à goutte dans la solution éthérée du magnésien la solution éthérée du dichlorure (12 gr. 2 ou 1 mol. dans 30 centimètres cubes d'éther anhydre). L'éther n'entre en ébullition que vers la fin de l'addition du dichlorobutine. On chauffe au bain-marie pendant 3 heures. Après refroidissement, on jette le contenu du ballon dans l'eau glacée acidulée par l'acide sulfurique, afin de décomposer la combinaison magnésienne. La solution éthérée est séchée sur sulfate de soude anhydre. Après distillation de l'éther, il reste un liquide jaunâtre pesant 9 grammes et possédant encore l'odeur du dérivé dichloré. La distillation à la pression atmosphérique donne une fraction 110-125° (2 grammes). Au-delà, nous avons distillé sous vide et nous avons recueilli 5 grammes de dichlorure n'ayant pas réagi. Le résidu de la distillation est constitué par des goudrons (2 grammes).

Nous avons effectué d'autres expériences en employant un excès de $BrMgC_2H_5$ (4 mol. au lieu de 2) et en chauffant 6 heures au lieu de 3. Nous avons obtenu par distillation à la pression ordinaire :

1° Fraction 110-125° = 1 gramme.

2° Fraction 125-135° = 2 grammes,

au-delà, par distillation sous vide, 4 grammes de dichlorure.

Étude de la fraction 1-chloro 1 hexine 2: Soumise à une nouvelle distillation fractionnée, elle donne 1 gramme d'un corps bouillant à 122-125° sous 760 millimètres correspondant au chloro 1 hexine 2.

Dosage du chlore : Subst. = 0 gr. 0241 ; ClAg = 0 gr. 0290.

Cl p. 100 = 29,76 ; calculé pour

$$C_2H_5 - CH_2 - C \equiv C - CH_2Cl = 30{,}47.$$

Ce produit fixe facilement le brome et conduit à un produit visqueux, indistillable et incristallisable.

Dosage global des halogènes : Subst. = 0 gr. 0130; (ClAg + BrAg); trouvé = 0 gr. 0571; calculé pour

$$C_2H_2 — CH_2 — CBr = CBr — CH_2Cl = 0 \text{ gr. } 0581.$$

Le chloro 1 hexine 2 a fixé deux atomes de brome.

Étude de la fraction 2 — dipropylacétylène : La distillation fractionnée de cette fraction permet d'isoler 1 gramme d'un corps bouillant à 129-131°. Ce corps contient 2 p. 100 de chlore qu'il nous a été impossible d'éliminer. Le composé obtenu est un liquide incolore très mobile.

Constantes physiques : $N_D^{15} = 1,4409$ — $D_{15} = 0,801$.
R. M. trouvée = 36,19; calculée pour

$$C_2H_5 — CH_2 — C \equiv C — CH_2 — C_2H_5 = 37,15.$$

Nous donnons cette réfraction moléculaire à titre indicatif car le produit n'est pas pur.

Le dipropylacétylène possède les propriétés d'un acétylénique bisubstitué. Il fixe très rapidement le brome en solution chloroformique, mais on ne peut isoler qu'un produit impur.

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 0227; BrAg = 0 gr. 0320.
Br p. 100 = 59, 98; calculé pour

$$C_2H_5 — CH_2 — CBr = CBr — CH_2 — C_2H_5 = 59,26.$$

Le dipropylacétylène a fixé deux atomes de brome. Il fixe lentement le chlorure mercurique en solution alcoolique et rapidement le sulfate de mercure en solution acide en donnant un précipité blanc virant au gris par chauffage.

b) Avec le dibromobutine : L'étude de cette réaction a été faite dans les mêmes conditions que pour le dichlorobutine. 20 grammes de dibromobutine dans 20 centimètres cubes d'éther sont versés goutte à goutte dans la solution éthérée de $BrMgC_2H_5$ (2 mol.); la réaction est plus vive puisque l'éther entre en ébullition dès le début de l'addition. La réaction se calme quand les 2/3 de la solution éthérée ont été ajoutés. Après addition complète, on chauffe à reflux pendant 3 heures. On décompose ensuite par l'eau glacée et on distille l'éther. Il reste un liquide jaune pesant 15 grammes. On le fractionne par distillation sous 19 millimètres :

1° Fraction 45-80° = 5 grammes.
2° Fraction 80-120° = 8 grammes.
Il reste au fond du ballon un résidu noir indistillable (2 grammes).

Bromo 1 hexine 3 : Le fractionnement de la portion 45-80 donne 3 grammes d'un liquide bouillant à 45-47° sous 19 millimètres.

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 0375; BrAg = 0 gr. 0443.
Br p. 100 = 50,28; calculé pour

$$C_2H_5 — CH_2 — C \equiv C — CH_2Br = 49,69.$$

Constantes physiques : $N_D^{15} = 1,4986$ — $D_{15} = 1,211$.
R. M. trouvée = 38,99; calculée = 39,39.
Le bromo 1 hexine 2 fixe facilement 2 atomes de brome en solution chloroformique en donnant le tribromo 1-2-3 hexène 2 indistillable.

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 2960; BrAg = 0 gr. 0523;
Br p. 100 = 75,19; calculé pour

$$C_2H_5 — CH_2 — CBr = CBr — CH_2Br = 74,75.$$

La portion 80-120° distillée à nouveau sous vide permet de récupérer 7 grammes de dibromure.
Nous n'avons pu observer la formation du dipropylacétylène dans les conditions réalisées ci-dessus. Un autre essai, effectué en chauffant pendant 6 heures une molécule de dibromobutine avec 4 molécules de $BrMgC_2H_5$, au lieu de 2, nous a donné également des résultats négatifs.

Conclusion : L'action du bromure d'éthylmagnésium sur les dihalogénobutines nous a permis de mettre en évidence la formation de carbures acétyléniques monohalogénés $C_2H_5 — CH_2 — C \equiv C — CH_2X$, obtenus par réaction d'une molécule de dihalogénure avec une molécule de $BrMgC_2C_5$. Le rendement maxima est de 25 p. 100. Le carbure acétylénique symétrique $C_2H_5 — CH_2 — C \equiv C — CH_2 — C_2H_5$ ne se forme qu'avec un très faible rendement avec le dichlorure.

CONDENSATION DES DIHALOGÉNOBUTINES AVEC LE BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM. — Nous avons étudé cette réaction dans des conditions légèrement différentes de celles employées avec le bromure d'éthylmagnésium.

a) Avec le dichlorobutine : On prépare le bromure de phénylmagnésium par action de 34 grammes de bromobenzène en solution de 40 centimètres cubes d'éther anhydre sur 4 gr. 8 de magnésium recouvert de 70 centimètres cubes d'éther. Afin de réduire au minimum la formation de biphényl dans ce stade de l'expérience, l'addition de la solution éthérée de bromobenzène doit être lente. Quand le magnésium a entièrement disparu, on ajoute 50 centimètres cubes d'éther anhydre, puis on fait couler goutte à goutte la solution de dichlorobutine (12 gr. 3 + 20 centimètres cubes d'éther) dans la solution éthérée du magnésien. Après addition complète, on chauffe à reflux pendant 30 minutes. On décompose ensuite par l'eau glacée sulfurique puis lave la solution éthérée à l'eau bicarbonatée. Après séchage sur sulfate de soude anhydre, on chasse l'éther. Le résidu, pesant 20 grammes est fractionné sous 20 millimètres.
1° Fraction 40-57° : 3 grammes formés de bromobenzène;
2° Fraction 57-76° : 6 grammes formés de dichlorure;
3° Fraction 76-120° : 4 grammes. Elle décolore rapidement une solution chloroformique de brome.

4° Fraction 120-155° : 5 grammes formé de biphényl.

La distillation du résidu sous 2 millimètres ne permet d'isoler aucun produit défini.

D'autres expériences ont été réalisées avec la même quantité de dichlorure, mais en doublant la quantité de C_6H_5MgBr mis en jeu, et en chauffant le mélange réactionnel pendant 3 heures. Outre les produits obtenus dans l'expérience précédente, nous avons recueilli 2 grammes d'un produit à odeur agréable bouillant à 172-173° sous 2 millimètres.

Étude de la fraction 76-120°=phényl 1 chloro 4 butine 2 : Cette fraction soumise à une nouvelle distillation donne 2 grammes d'un liquide incolore contenant du chlore (E_{20} = 82-83°).

Dosage du chlore : Subst. = 0 gr. 0241 ; ClAg = 0 gr. 0206;
Cl p. 100 = 21,15; calculé pour

$$C_6H_5 — CH_2 — C \equiv C — CH_2Cl = 21,58.$$

Ce liquide fixe très rapidement le brome en solution chloroformique. On obtient, après traitement habituel, un produit visqueux, indistillable et incristallisable, correspondant au dibromo 2-3- phényl 1 chloro 4 butène 2.

Dosage global des halogènes : Subst. = 0 gr. 0310;
(ClAg + BrAg) trouvé = 0,0501 ; calculé pour

$$C_6H_5 — CH_2 — CBr = CBr — CH_2Cl = 0,0512 \text{ grammes.}$$

Le produit bouillant à 172-173° sous 2 millimètres sera étudié plus loin.

b) Avec le dibromobutine : Nous avons suivi pour cette étude le mode opératoire indiqué plus haut. Le bromure de phényl magnésium est préparé à partir de 4 gr. 5 de magnésium, 32 grammes de C_6H_5Br et 150 centimètres cubes d'éther anhydre. On fait couler goutte à goutte dans la solution éthérée de C_6H_5MgBr, 20 grammes de dibromobutine en solution dans 30 centimètres cubes d'éther anhydre. Dès la chute des premières gouttes, l'éther entre en ébullition. Celle-ci se poursuit pendant toute l'expérience. Quand la solution a été versée entièrement, on chauffe à reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement, et traitement habituel, on distille l'éther. Le résidu, pesant 22 grammes, est fractionné sous une pression de 20 millimètres. On isole les fractions suivantes :

1° Fraction 50-55° (3 grammes) constituée par du bromobenzène.

2° Fraction 55-110° (2 grammes) constituée par du dibromobutine.

3° Fraction 110-130° (12 grammes) constituée par un corps décolorant rapidement une solution chloroformique de brome.

4° Fraction 130-155° (2 grammes) constituée par du biphényle.

Il reste enfin un résidu noir peu important dont nous n'avons pu séparer, par distillation sous 2 millimètres, aucun produit défini.

Une deuxième expérience, réalisée en chauffant le mélange précédant pendant 3 heures, au lieu de 30 minutes, a conduit au même résultat ; aucun produit défini n'a pu être isolé après la distillation du biphényle.

Une troisième expérience, effectuée en chauffant à reflux pendant 3 heures, 4 molécules de C_6H_5MgBr (au lieu de 2) avec 1 molécule de dibromobutine (20 grammes), nous a permis d'isoler, outre les produits déjà cités 1 gramme d'un produit possédant les mêmes propriétés que celui obtenu avec le dichlorure ($E_2 = 172\text{-}173^o$).

Étude de la portion 110-130°. Phényl 1 bromo 4 butine : Cette fraction est soumise à plusieurs distillations successives, afin d'éliminer le biphényle qui s'y trouve. On suit la purification du produit en effectuant à chaque distillation un dosage de brome du distillat obtenu. Après 4 distillations, on obtient 3 grammes d'un liquide incolore contenant encore un peu de biphényle que nous n'avons pu éliminer. ($E_{20} = 112\text{-}115^o$).

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 0287; BrAg = 0,0246.
Br p 100 = 36,73; calculé pour

$$C_6H_5 — CH_2 — C \equiv C — CH_2Br = 37,60.$$

Fraîchement distillé, le phénylbromobutine est un liquide incolore, se colorant en jaune à la longue; il fixe rapidement le brome en solution chloroformique : le produit blanc obtenu, après élimination du chloroforme et recristallisation dans l'alcool à 95°, fond à 102-103°. C'est le tribromo 2-3-4 phényl 1 butène 2.

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 0297; BrAg = 0 gr. 0459.
Br p. 100 = 65,76; calculé pour

$$C_6H_5 — CH_2 — CBr = CBr — CH_2Br.$$

Dibenzylacétylène : Le produit bouillant à 172-173° sous 2 millimètres est le dibenzylacétylène (F = 31°). Il se colore en jaune à l'abri de la lumière. Il fixe le brome en solution chloroformique. On obtient, après traitement habituel, un produit qui, après lavage à l'éther, fond à 127-128°. C'est le dibromo 2-3 diphényl 1-4 butène 2.

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 0254; BrAg = 0 gr. 0256.
Br p. 100 = 42,90; calculé pour

$$C_6H_5 — CH_2 — CBr = CBr — CH_2 — C_6H_5.$$

Conclusion. — Nous avons pu mettre en évidence deux faits intéressants :
a) Nous avons pu obtenir des carbures acétyléniques mono-halogénés de la forme $C_6H_5 — CH_2 — C \equiv C — CH_2X$ et nous avons remarqué, en outre, que le carbure monobromé s'obtient plus facilement que le dérivé monochloré.
b) Le dibenzylacétylène se forme en quantité très faible; ce carbure s'obtient plus facilement avec le dichlorobutine qu'avec le dibromobutine.

ACTION DE L'AMMONIAQUE ET DE L'ANILINE. — Généralités. — Les dihalogénobutines possèdent une certaine réactivité, comme nous l'avons déjà observé dans l'étude des organo-magnésiens; nous avons

cru intéressant d'étudier l'action de l'ammoniac et de l'aniline. En effet, comme l'on peut préparer les diamines par condensation d'amines primaires avec les dihalogénures, nous avons pensé pouvoir ainsi obtenir les diamines acétyléniques :

$$NH_2 — CH_2 — C \equiv C — CH_2 — NH_2$$

et $$C_6H_5 — NH — CH_2\,C \equiv C — CH_2 — NH — C_6H_5.$$

Mais si l'ammoniac ne s'est pas comporté comme nous l'espérions, l'action de l'aniline nous a permis d'obtenir la diphénylbutine diamine correspondante. Nous avons opéré avec un excès de base afin de fixer l'acide halogéné.

CONDENSATION DE L'AMMONIAC EN SOLUTION ALCOOLIQUE AVEC LE DIBROMOBUTINE. — Dans un ballon de 500 centimètres cubes surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on introduit une solution alcoolique d'ammoniac (obtenue en saturant 200 centimètres cubes d'alcool absolu par du gaz ammoniac anhydre). Au moyen de l'ampoule à brome, on verse goutte à goutte dans le ballon une solution alcoolique de dibromobutine (10 grammes de celui-ci + 30 centimètres cubes d'alcool absolu). A froid, on n'observe ni coloration du liquide, ni formation du corps solide. De même, on ne remarque pas de réaction immédiate si l'on introduit le dibromure dans la solution alcoolique d'amoniac chauffée à reflux; mais si l'on poursuit le chauffage, on constate, au bout d'une heure environ, la formation d'un solide jaune. On termine la réaction en prolongeant le chauffage une nouvelle heure. Après refroidissement, on essore, et la solution alcoolique mère, colorée en jaune, abandonne après concentration un corps solide jaune, identique au précédent. Cette substance n'est pas homogène. Examinée au microscope, on y aperçoit des cristaux disséminés dans une masse amorphe. Nous avons vérifié que ces cristaux étaient constitués par du bromure d'ammonium. Pour les éliminer, on traite le produit brut par l'eau bouillante qui les dissout. La partie insoluble, lavée à l'alcool, puis à l'éther, a un aspect spongieux. Elle est insoluble dans l'eau et les solvants organiques, mais un peu soluble dans l'alcool bouillant. Soumise à l'action de la chaleur, elle noircit vers 130° en dégageant une odeur désagréable. La soude et la potasse la laissant inaltérée, il ne peut s'agir du sel de la diamine. D'autre part, cette substance contient du brome et de l'azote.

Analyse : Br p. 100 = 41,9; N p. 100 = 10,2.

Le comportement des bases vis-à-vis de cette substance et les résultats de l'analyse nous conduisent à penser que nous sommes en présence de produits complexes résultant d'une réaction en chaîne, suivant le mécanisme ci-dessous :

$$BrCH_2 — C \equiv C — CH_2Br + NH_3 \longrightarrow BrCH_2 — C \equiv C — CH_2NH_2 \qquad (1)$$

$$BrCH_2 — C \equiv C — CH_2NH_2 + BrCH_2 — C \equiv C — CH_2Br \longrightarrow$$

$$BrCH_2 — C \equiv C — CH_2 — NH — CH_2 — C \equiv C — CH_2Br.$$

Celui-ci réagit sur une nouvelle molécule d'ammoniac pour donner un composé de la forme 1, etc.

Le produit obtenu serait constitué par un mélange de deux corps de formule

$$Br - (CH_2 - C \equiv C - CH_2 - NH)_n - CH_2 - C \equiv C - CH_2Br \text{ avec } n = 2 \text{ ou } 3.$$

En effet, les pourcentages de Br et de N pour ces deux corps sont :

$n = 2$	N p. 100 = 8,15	Br p. 100 = 44,13.
$n = 3$	N p. 100 = 11,8	Br p. 100 = 38,74.

Les pourcentages de N et de Br, trouvés pour le produit de condensation, sont donc intermédiaires entre ceux des deux corps envisagés.

Remarque. — Pour éviter la formation des produits complexes que nous venons d'indiquer et en vue d'obtenir la diamine

$$NH_2 - CH_2 - C \equiv C - CH_2 - NH_2,$$

nous avons effectué la condensation du dibromobutine avec l'ammoniac, en solution alcoolique à la température ordinaire et en maintenant le contact pendant 8 jours. Nous n'avons pas observé de réaction dans ces conditions.

En outre, une série d'essais réalisés à des températures croissantes, comprises entre 20 et 78°, nous a montré que la réaction ne se déclenche que vers 50°. C'est à partir de cette température que se forment les produits complexes.

CONDENSATION DE L'ANILINE AVEC LES DIHALOGÉNO-BUTINES. — L'aniline réagit facilement avec le dichloro- et le dibromobutine. Nous étudierons d'abord l'action sur le dichlorure, puis sur le dibromure. Dans chaque cas, nous opérerons en premier lieu sans solvant, puis en présence de solvant.

a) Avec le dichlorobutine. — 1° **Sans solvant** : Dans un ballon de 150 centimètres cubes fermé par un bouchon percé de deux trous (l'un laissant passage au réfrigérant ascendant et l'autre au thermomètre) on met en contact 8 grammes d'aniline (4 mol.) et 2 gr. 5 de dichlorobutine (1 mol.), puis on chauffe au bain de sable. Quand le thermomètre plongeant dans le liquide atteint 75° environ, la réaction se déclenche et l'on constate une rapide élévation de température. On arrête à ce moment le chauffage : la réaction se poursuit d'elle-même et la température se stabilise vers 150°. Quand elle redescend, on chauffe à nouveau pendant 10 minutes à 180°, puis on abandonne au refroidissement. Le contenu du ballon se prend en masse. On épuise par l'éther qui dissout l'aniline et le dichlorobutine n'ayant pas réagi ainsi que le produit de la réaction ; le chlorhydrate d'aniline, insoluble dans l'éther, est ainsi séparé des autres composés. Après séchage de la

solution éthérée sur sulfate de soude anhydre, élimination de l'aniline en excès, on distille, sous 15 millimètres, le résidu noirâtre (3 grammes). On obtient 1 gramme de liquide bouillant à 190-193° sous 15 millimètres. Maintenu pendant 24 heures à 0°, il se solidifie en donnant des petites aiguilles.

Sans solvant, la réaction est brutale et le rendement peu élevé (de l'ordre de 20 p. 100) ; la diamine étant sensible à l'action de la chaleur, une grande partie est décomposée.

2° **Avec solvant** : Nous avons utilisé d'abord l'éther, mais son point d'ébullition trop bas n'a pas permis le déclenchement de la réaction. Le benzène, que nous avons employé ensuite, nous a conduit à des résultats satisfaisants. Pour la réalisation de cet essai, nous nous sommes inspirés de la technique indiquée par DARIER pour la condensation du chlorure d'allyle β chloré ($ClCH_2 - CH = CHCl$) avec les amines primaires aromatiques (15).

Mode opératoire. — On utilise le même appareil que dans le cas de la préparation des dihalogénobutines : un ballon de 500 à 3 tubulures, avec ampoule à brome, réfrigérant ascendant et agitateur. On introduit dans le ballon 10 grammes de dichlorobutine en solution dans 200 centimètres cubes de benzène. La solution benzénique est portée à l'ébullition. Après avoir mis l'agitateur en marche, on fait couler goutte à goutte la solution benzénique d'aniline (33 grammes d'aniline dans 30 centimètres cubes de benzène, 1/10e en excès). Le chlorhydrate d'aniline apparaît aussitôt. Le chauffage dure une heure et demie. On obtient le même résultat en mettant la solution benzénique de dichlorobutine (10 grammes de celui-ci + 30 centimètres cubes de benzène) dans la solution benzénique d'aniline (31 grammes d'aniline + 200 centimètres cubes de benzène).

Après refroidissement, on filtre la solution benzénique afin de séparer le chlorhydrate d'aniline, on la lave méthodiquement à l'eau pour éliminer complètement ce sel. La solution benzénique est ensuite séchée sur sulfate de soude anhydre. On élimine le benzène, puis l'aniline en excès par distillation sous pression réduite. Le résidu brun, pesant 19 grammes est divisé en deux parties égales :

La première fraction, abandonnée à 0°, donne au bout de 24 heures des cristaux ayant la forme d'hexagones réguliers. F = 50-51°. Rendement 6 grammes (65 p. 100). La deuxième, soumise à la distillation sous 15 millimètres donne un liquide visqueux bouillant à 190-195 sous 15 millimètres. Abandonné à 0°, il cristallise rapidement en petites aiguilles blanches. F = 50-51°. Rendement 4 grammes (42 p. 100).

Afin d'obtenir la diamine avec de bons rendements, il est préférable de ne pas utiliser la deuxième solution qui entraîne des pertes importantes de matière.

Dosage d'azote : Subst. = 9 mg. 4; N p. 100 = 11,85

Calculé pour

$$C_6H_5 - NH - CH_2 - C \equiv C - CH_2 - NH - C_6H_5 = 11,8.$$

La diphényl 1-4 butine 2 diamine 1-4 constitue un solide blanc, fondant à 50-51°, et se présentant sous forme de petits hexagones ou d'aiguilles. Elle peut être distillée sans décomposition à 190-193° sous 15 millimètres mais se décompose vers 200° en charbonnant. Elle donne des sels avec les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, acétique, oxalique. A partir des sels, on peut régénérer la diamine pure par l'action de bases sur les sels.

Nous avons étudié particulièrement le sel donné par l'acide oxalique. Il s'obtient en versant une solution éthérée d'acide oxalique dans une solution éthérée de la diamine. Le sel précipite immédiatement en cristaux blancs. Ceux-ci, après élimination de l'éther et séchage, fondent à 160° avec commencement de décomposition. Ce sel est assez soluble dans l'eau.

Dosage d'azote : Subst. = 7 mg. 30; N p. 100 = 8,61.

Calculé pour

$C_6H_5 — NH((COOH)_2) — CH_2 — C \equiv C — CH_2 — NH((COOH)_2) — C_6H_5 = 8,04.$

b) Avec le dibromobutine. — L'étude de l'action de l'aniline sur le dibromobutine a été réalisée dans les conditions indiquées pour le dichlorobutine. Nous avons constaté qu'il réagit d'une façon plus énergique que le dichlorure.

1° **Sans solvant** : En mettant en présence à froid une molécule de dibromobutine et 4 molécules d'aniline, la réaction se déclanche d'elle-même au bout de quelques minutes en produisant un dégagement de chaleur important.

L'isolement de la diamine se fait par extraction à l'éther. On traite la solution éthérée en suivant le mode opératoire indiqué pour le dichlorure. Rendement 20 p. 100.

2° **Avec solvant** : Avec l'éther on n'observe pas de réaction au bout d'une heure de chauffage à reflux, tandis qu'avec le benzène la réaction se déroule normalement. La résidu brun, obtenu par distillation du benzène, ne donne pas la diamine à l'état cristallisé si on le refroidit à 0°; il faut le distiller : on obtient ainsi la diamine acétylénique (E_{15} = 190-193°).

CONDENSATION DES DIHALOGÉNOBUTINES AVEC LES AMINES TERTIAIRES. — Le dichlorobutine, préparé par action du chlorure de thionyle sur le butine diol, en présence de pyridine (qui agit comme solvant du glycol et agent fixateur de HCl), n'a jamais pu être obtenu avec un rendement supérieur à 70 p. 100, contrairement à ce qui a lieu en général dans ce genre de réaction. En outre, en faisant intervenir la pyridine comme solvant dans la synthèse du dibromobutine, le rendement a toujours été très faible. Ces deux faits tiennent à ce que les deux dihalogénobutines réagissent avec la pyridine. Aussi étudierons-nous la condensation de la pyridine avec ces deux esters dihalogénés.

CONDENSATION DE LA PYRIDINE AVEC LE DIBROMOBUTINE. — La condensation a d'abord été réalisée sans solvant à raison d'une molécule de dibromobutine et de 2 molécules de pyridine. La réaction est extrêmement violente et il est nécessaire de refroidir. Il se forme un produit noir, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène. Si l'on effectue la condensation en refroidissant, la réaction est moins vive mais il se forme toujours le même produit noir; dans les deux cas, il ne nous a pas été possible d'isoler un produit pur, ni par cristallisation, ni par distillation sous vide.

La condensation a été effectuée en utilisant l'éther anhydre comme solvant : 5 grammes de dibromobutine sont mis en contact avec 5 grammes de pyridine (en léger excès) en solution dans 100 centimètres cubes d'éther anhydre. On chauffe à reflux jusqu'à disparition de l'odeur pénétrante du dibromure (durée 3 heures). Il s'est déposé sur les parois du ballon un produit brun noir. On décante alors l'éther, lave le résidu à l'éther anhydre, puis on le reprend par l'alcool absolu bouillant. Il précipite par refroidissement des cristaux blancs. Rendement = 1 gr. 5 (15 p. 100).

Les cristaux obtenus commencent à charbonner vers 230°. Ils sont insolubles dans l'éther et le benzène, mais très solubles dans l'eau et l'alcool bouillant.

L'analyse élémentaire montre que le produit obtenu contient de l'azote et du brome.

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 0331; BrAg = 0 gr. 0313.
Calculé pour

$$(2C_6H_5N,\ CH_2Br - C \equiv C - CH_2Br) = 40{,}61.$$

2 molécules de pyridine ont fixé une molécule de dibromobutine pour donner un composé du type ammonium.

CONDENSATION DE LA PYRIDINE AVEC LE DICHLOROBUTINE. — A froid et sans solvant, la réaction est beaucoup moins énergique que dans le cas dibromobutine : la réaction est lente à la température ordinaire; en chauffant à reflux pendant 6 heures 1 molécule de dichlorobutine et 2 molécules de pyridine en solution dans l'éther anhydre, il se dépose sur les parois du ballon un composé noir. Après isolement de celui-ci par décantation du solvant et lavage à l'éther, on le reprend par l'alcool absolu bouillant. Le produit ne cristallisant pas dans ce solvant, nous avons essayé la cristallisation dans le benzène, le chloroforme et l'acétate d'éthyle, mais sans succès. Cependant nous pensons que ce corps noir est, comme dans le cas du dibromobutine, un composé d'addition du dichlorobutine et de la pyridine; il est, en effet, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène; en outre, il renferme de l'azote et le dosage du chlore correspond sensiblement au résultat théorique.

Dosage du chlore : Subst. = 0 gr. 0291; ClAg = 0 gr. 0284.
Cl p. 100 = 24,08. Calculé pour

$$(2C_6H_5N,\ CH_2Cl - C \equiv C - CH_2Cl) = 23{,}08.$$

Essai de condensation avec la diméthylaniline. — Nous avons également essayé d'obtenir des produits d'addition avec la diméthylaniline. On obtient des composés noirs solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther et le benzène. Ils renferment de l'azote et du chlore ou du brome, mais il n'a pas été possible d'isoler des substances pures.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM : HEXINE 3 DINITRILE 1-6. — Ce dinitrile n'a pas encore été préparé à notre connaissance. Nous avons cherché à l'obtenir par condensation du cyanure de potassium avec le dichlorobutine et le dibromobutine en opérant en milieu éthylique ou méthylique. L'alcool éthylique ne donne que des résultats médiocres : le cyanure de potassium étant peu soluble dans cet alcool, il est nécessaire d'utiliser une grande quantité de solvant. Mais la réaction, effectuée dans l'alcool méthylique, où le cyanure présente une solubilité plus élevée (de l'ordre de 5 p. 100), conduit au dinitrile avec un rendement meilleur; il est, en outre, plus avantageux de réaliser la condensation avec le dibromobutine, celui-ci conduisant à des rendements plus élevés (50 p. 100) qu'avec le dichlorure (10 p. 100). Nous avons utilisé la technique ci-dessous :

Dans un ballon de 500 centimètres cubes à trois tubulures (avec réfrigérant à reflux, agitateur et ampoule à brome), on introduit 12 gr. 6 de cyanure de potassium et 250 centimètres cubes d'alcool méthylique; après mise en marche de l'agitateur, on porte à l'ébullition afin de dissoudre tout le cyanure. L'ampoule à brome contient une solution de 20 grammes de dibromobutine dans 40 centimètres cubes d'alcool méthylique. On la fait couler goutte à goutte dans la solution alcoolique de cyanure maintenue constamment à l'ébullition. Le contenu du ballon primitivement incolore, vire rapidement au marron foncé. Il apparaît également dans le liquide un précipité constitué par du bromure de potassium. La quantité de ce dernier augmente brusquement à la fin de l'addition du dibromure. Quand celui-ci a été ajouté entièrement, on poursuit l'ébullition pendant 30 minutes. Il importe de ne pas prolonger le chauffage au-delà de cette durée, car le rendement final diminue. Le milieu réactionnel étant alcalin, le dinitrile se résinifie facilement. On refroidit ensuite le ballon par l'eau glacée, afin de séparer une partie du cyanure de potassium n'ayant pas réagi. On filtre afin d'éliminer KCN et KBr, puis on distille l'alcool méthylique, on reprend le résidu par l'éther qui ne dissout que le dinitrile. La solution éthérée, après séchage sur sulfate de soude anhydre, abandonne après distillation de l'éther un résidu noirâtre. Ce dernier enfin, par une distillation sous 15 millimètres, donne d'abord un peu de dibromobutine n'ayant pas réagi, puis un liquide jaune clair, bouillant à 140-143° sous 15 millimètres, qui devient jaune foncé à la fin de la distillation. La température du bain d'huile servant à la distillation ne doit pas dépasser 200°. Le liquide, par refroidissement, donne de petits cristaux (F = 65-66°). Sur les parois du ballon, on aperçoit de magnifiques aiguilles incolores disposées en étoiles. Rendement 50 p. 100.

Le dinitrile se présente sous forme de petits cristaux : F = 65-66° — E_{15}

= 140-143°. Il est plus léger que l'eau. Il est soluble dans l'éther, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et légèrement dans l'eau chaude.

Dosage de l'azote : Subst. = 12,8 Mg. N p. 100 = 26,61.
Calculé pour

$$NC — CH_2 — C \equiv C — CH_2 — CN = 26{,}93.$$

Étude de la liaison acétylénique. — Le dinitrile possède bien les propriétés de la liaison acétylénique. Il est sensible à l'action de la chaleur. Il commence à se décomposer vers 190°. Il fixe le brome avec lenteur : 0 gr. 45 de dinitrile, en solution dans 10 grammes de chloroforme sont mis en contact pendant 48 heures avec la quantité théorique de solution chloroformique de brome à 10 p. 100; après évaporation du chloroforme et recristallisation du résidu dans 2 centimètres cubes d'alcool bouillant, on obtient de petits cristaux blancs (F = 118-120°) correspondant au dibromo 3-4 dinitrile 1-6 hexène 3.

Dosage du brome : Subst. = 0 gr. 0381; BrAg = 0 gr. 0531.
Br p. 100 = 58,86; calculé pour

$$NC — CH_2 — CBr = CBr — CH_2 — CN = 59{,}26.$$

Hydratation du dinitrile : hexine 3 diamide 1-6. — Nous sommes parvenus à fixer une molécule d'eau sur chaque fonction nitrile au moyen d'eau oxygénée faiblement alcaline, suivant la technique de Radziszwesky (16).

$$NC — CH_2 — C \equiv C — CH_2 — CN + 4H_2O_2 \longrightarrow$$
$$CONH_2 — CH_2 — C \equiv C — CH_2 — CONH_2 + 2H_2O + 2O_2.$$

1 gramme de dinitrile est traité par 25 centimètres cubes d'eau oxygénée à 20 volumes, faiblement alcaline. On chauffe à 40° et on agite de temps en temps. On arrête le chauffage, quand le dinitrile a entièrement disparu. Par refroidissement de la solution aqueuse, il précipite une petite quantité d'un corps blanc que l'on sépare par filtration. La solution est ensuite évaporée sous vide. Quand le volume est réduit à 3 centimètres cubes on arrête la distillation; par refroidissement, des cristaux précipitent au sein du liquide. Après essorage, on les fait recristalliser dans 2 centimètres cubes d'eau bouillante. On obtient de petits cristaux blancs. Rendement 0 gr. 7 (50 p. 100). Le corps obtenu est soluble dans l'eau bouillante et l'alcool bouillant, peu soluble dans l'éther. A 290°, il se décompose brusquement, sans fondre, et en charbonnant.

Dosage d'azote : Subst. = 13 mg 7; N p. 100 = 19,01.
Calculé pour

$$CONH_2 — CH_2 — C \equiv C — CH_2 — CONH_2 = 18{,}67.$$

Essai d'hydratation du dinitrile en diacide. — Des essais d'hydratation du dinitrile ont été effectués en milieu alcalin et en milieu acide (avec SO_4H_2 concentré), en vue de l'obtention du diacide correspondant. Mais nous avons constaté que, dans ces conditions, le dinitrile se résinifie.

CHAPITRE III

CARACTÈRES ACÉTYLÉNIQUES DES DIHALOGÉNOBUTINES

Nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre les propriétés correspondant à la liaison acétylénique des dihalogénobutines. Nous examinerons d'abord l'action de la chaleur; les réactions d'addition habituelles de la triple liaison (fixation des halogènes et de l'eau) ne seront envisagées que pour le dichlorure et le dibromure.

ACTION DE LA CHALEUR. — Les dihalogénobutines, contrairement aux dérivés saturés correspondants, sont peu résistants à l'action de la chaleur, le dichlorobutine se décompose vers 180° avec formation de HCl et dépôt de carbone. Le dibromobutine est moins stable et, vers 140°, sa décomposition s'effectue avec dégagement de HBr et formation de carbone. Quant au diiodure, il commence à se décomposer à cette température avec dégagement d'iode. A 160°, il prend l'aspect d'un liquide violet foncé. Le dichloro- et le dibromobutine ne peuvent être isolés à l'état pur que par distillation sous pression réduite.

FIXATION DU BROME SUR LA TRIPLE LIAISON. — Nous sommes parvenus à fixer 2 atomes de brome sur la triple liaison du dichlorure et du dibromure en adoptant le mode opératoire suivant :

Dans 2 grammes de dihalogénure en solution dans 20 grammes de tétrachlorure de carbone, on verse peu à peu la quantité théorique d'une solution de brome dans le même solvant (solution à 10 p. 100). La fixation du brome est assez rapide, elle est à peu près complète au bout d'un quart d'heure pour le dibromure, et au bout de 30 minutes pour le dichlorure. Après traitement de la solution pour la soude diluée et évaporation du solvant, on obtient le composé d'addition que l'on purifie par cristallisation dans un solvant approprié.

1° ***DICHLORO 1-4 DIBROMO 2-3 BUTÈNE 2.*** — Il se présente sous forme de magnifiques aiguilles incolores, fondant à 54-55°, après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone. Il possède un pouvoir lacrymogène aussi intense que le dibromure et une grande tendance à la sublimation. Rendement quantitatif.

Dosage des halogènes : Subst. = 0 gr. 0283. (ClAg + BrAg) Trouvé = 0 gr. 0651. Calculé pour

$$ClCH_2 — CBr = CBr — CH_2Cl = 0{,}0663 \text{ gr.}$$

2° ***TÉTRABROMO 1-2-3-4 BUTÈNE 2.*** — Il se présente sous forme de petits cristaux blancs fondant à 72° après recristallisation dans l'alcool à 95°. Il est doué d'un pouvoir lacrymogène intense. Rendement quantitatif.

Dosage du brome : Subst. = 0 gr.0383; BrAg = 0 gr. 0783. Br p. 100 = 86,98; calculé pour

$$CH_2Br — CBr \equiv CBr — CH_2Br = 86{,}03.$$

FIXATION DE L'IODE SUR LA TRIPLE LIAISON. — Nous sommes parvenus à fixer 2 atomes d'iode sur la triple liaison des deux dihalogénobutines. Pour effectuer cette addition, on met en présence 3 grammes de dichlorure ou de dibromure en solution dans 20 centimètres cubes d'éther anhydre avec la quantité correspondante d'iode en solution dans 150 centimètres cubes d'éther anhydre. On chauffe à reflux dans les deux cas pendant 20 heures. Après refroidissement, la solution éthérée est encore fortement colorée par l'iode en excès : la fixation de l'iode n'est pas aussi complète que dans le cas du butine diol. On élimine donc l'iode en traitant la solution éthérée par une solution d'hyposulfite de sodium 2 N. Puis on distille l'éther. Par recristallisation du résidu dans un solvant approprié, on obtient le dérivé diiodé correspondant à l'état pur.

1° ***DICHLORO 1-4 DIIODO 2-3 BUTÈNE 2.*** — C'est un solide blanc, cristallisant en aiguilles dans le tétrachlorure de carbone F = 110°. Il est lacrymogène et vésicant. Rendement 4 gr. 6 (50 p. 100).

Dosage des halogènes : Subst. = 0 gr. 0245 (ClAg + IAg) = 0 gr. 0489. ClAg = 0 gr. 0181 ; Cl p. 100 = 18,27 ; calculé pour

$$Cl — CH_2 — CI = CI — CH_2CI = 18{,}17.$$

IAg = 0 gr. 0398; I p. 100 = 67,78. Calculé = 67,96.

2° ***DIBROMO 1-4 DIIODO 2-3 BUTÈNE 2.*** — C'est un solide blanc, après recristallisation dans l'alcool. F = 120° (avec libération d'iode). Il est lacrymogène et vésicant.

Dosage : Subst. = 0 gr. 0314 (BrAg + IAg) trouvé = 0 gr. 0688, (BrAg + IAg) calculé pour

$$BrCH_2 — CI = CI — CH_2Br = 0 \text{ gr. } 0679.$$

FIXATION DES SELS MERCURIQUES SUR LA LIAISON ACÉTYLÉNIQUE. — Les sels mercuriques se fixent sur le dichlorobutine et le dibromobutine. La fixation est lente avec le chlorure mercurique en

solution alcoolique à 10 p. 100. Il faut attendre plusieurs jours avant de voir un précipité blanc en quantité appréciable. On obtient rapidement le composé d'addition du dihalogénure et d'un sel mercurique en utilisant le réactif de DENIGES.

Essai d'isolement de la dichloro 1-4 butanone 2. — 10 grammes de dichlorobutine sont mis en contact avec un excès de réactif de DENIGES. On porte le tout à ébullition.

Il se forme peu à peu un précipité blanc qui vire vers le jaune clair au bout d'une demi-heure de chauffage. La solution sulfurique précédente, renfermant le complexe mercurique, ne change pas d'aspect et l'on perçoit une odeur extrêmement piquante. Mais nous n'avons pu isoler aucun produit défini, le complexe mercurique étant stable.

Essai d'isolement de la dibromo 1-4 butanone 2. — En opérant dans les mêmes conditions, nous avons perçu également une odeur piquante, différente de celle du dibromure pur. Ici encore, et pour la même raison, il n'a pas été possible d'isoler la cétone.

Remarque : Nous avons fait un essai d'hydratation avec le mélange (SO_4H_2 + CH_3COOH). Nous n'avons abouti à aucun résultat.

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus au cours de ce travail confirment tout l'intérêt que peuvent présenter le butine diol et ses dérivés en synthèse organique.

Le premier point à résoudre a été la préparation du butine diol. Nous avons eu recours, pour cela, au procédé de l'I. G. FARBEN, utilisant la condensation directe du formol avec l'acétylène sous pression. Nous ne connaissions cette méthode que par la littérature des brevets ; en outre, l'appareillage nécessaire à sa réalisation était en dehors des possibilités actuelles du laboratoire ; nous avons donc été conduit à effectuer la synthèse du butine diol à la pression atmosphérique. Après de nombreux essais, nous avons établi un mode opératoire qui nous a donné le glycol en quantités satisfaisantes.

Ayant obtenu le butine diol, nous nous sommes attachés ensuite à l'étude de quelques-uns de ses dérivés :

1° La condensation du butine diol avec l'anhydride acétique et quelques chlorures d'acides aromatiques a conduit à la synthèse de diesters acétyléniques.

2° Nous avons pu effectuer la synthèse de trois esters dihalogénés du butine diol avec de bons rendements : le dichloro 1-4 butine 2, le dibromo 1-4 butine 2, et le diiodo 1-4 butine 2. Les deux premiers sont particulièrement intéressants par l'aptitude réactionnelle de l'halogène. La condensation du dichlorobutine ou du dibromobutine avec un composé organique donne toujours lieu au même type de réaction, les réactions étant cependant plus vives et les rendements quelquefois plus élevés avec le dibromobutine.

3° L'action des alcoolates alcalins sur les dihalogénobutines a rendu possible la synthèse de diéthers oxydes acétyléniques symétriques $R-O-CH_2-C\equiv C-CH_2-O-R$, aussi bien en série aliphatique qu'en série aromatique.

4° En faisant agir les organomagnésiens ($BrMgC_2H_5$ et $BrMgC_6H_5$) sur les dihalogénobutines, nous avons pu préparer des carbures acétyléniques monohalogénés $R-CH_2-C\equiv C-CH_2X$ et des carbures acétyléniques symétriques $R-CH_2-C\equiv C-CH_2-R$. Le carbure monobromé s'obtient plus facilement que le carbure monochloré ; le carbure symétrique se forme avec de faibles rendements, mais plus facilement avec le dichlorobutine qu'avec le dibromobutine.

5° La condensation de l'ammoniac avec le dibromobutine nous a donné des produits complexes du type :

$Br—(CH_2—C\equiv C—CH_2—NH)_n—CH_2—C\equiv C—CH_2Br$ (avec n = 2 ou 3).

qui résultent d'une action en chaîne. L'action de l'aniline sur les dihalogénobutines a permis la synthèse du diphényldiaminobutine symétrique. D'autre part, les dihalogénobutines réagissent avec la pyridine pour former un produit d'addition du type ammonium.

6° La condensation des dihalogénobutines avec le cyanure de potassium nous a permis d'obtenir l'hexine 3 dinitrile 1-6. L'hydratation de ce dinitrile par l'eau oxygénée faiblement alcaline a conduit à la diamide correspondante.

7° Par fixation des halogènes (brome-iode) sur la triple liaison, nous avons préparé des composés d'addition de la forme $XCH_2—CY=CY—CH_2X$. La fixation du brome, qui est lente avec le butine diol, est par contre rapide avec les dihalogénobutines. On observe le phénomène inverse pour la fixation de l'iode. Elle est rapide avec le butine diol et lente avec les dihalogénobutines.

Les composés obtenus, excepté ceux dérivés du butine diol, possèdent des propriétés vésicantes et lacrymogènes.

Au cours de ce travail, nous avons pu préparer les composés suivants, qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été mentionnés dans la littérature :

Diidoo 2-3 butène 2 diol 1-4	F = 176° (avec décomposition).	
Diphényluréthane du butine diol	F = 109°.	
Dibromo 2-3 de diacétate de butine diol	F = 101°.	
Dibenzoate de butine diol	F = 72°.	
Dicinnamate de butine diol	F = 90°.	
Dichloro 1-4 butine 2		E_{20} = 75-76°.
Dibromo 1-4 butine 2		E_{20} = 108-110°.
Diiodo 1-4 butine 2	F = 150° (avec décomposition).	
Dichloro 1-4 dibromo 2-3 butène 2	F = 54-55°.	
Dichloro 1-4 diiodo 2-3 butène 2	F = 110°.	
Tétrabromo 1-2-3-4 butène 2	F = 72°.	
Dibromo 1-4 diiodo 2-3 butène 2	F = 120°.	
Chloro 1 hexine 2		E = 122-125°.
Bromo 1 hexine 2		E_{19} = 45-47°.
Dipropylacétylène		E = 129-131°.
Phényl 1 chloro 4 butine 2		E_{20} = 82-83°.
Phényl 1 bromo 4 butine 2		E_{20} = 112-115°.
Dibenzyl-acétylène	F = 31°	E_2 = 172-173°
Diphénoxy 1-4 butine 2		E_{20} = 160°.
Diphényl 1-4 butine 2 diamine 1-4	F = 50-51°	E_{15} = 190-192°.
Oxalate de la diamine	F = 160° (avec décomposition).	
Hexine 3 dinitrile 1-6	F = 65-66°	E_{15} = 140-143°.
Dibromo 3-4 hexène 3 dinitrile 1-6	F = 118-120°.	
Hexine 3 diamine 1-6	(décomposition à 290°).	

Combinaison d'addition de la pyridine avec le dibromobutine : décomposition à 230°.

En outre, certains produits résultant de la fixation du brome sur quelques composés acétyléniques obtenus dans le présent travail, ont pu être isolés, mais ceux-ci ayant résisté à toute purification, leurs constantes n'ont pu être déterminées. Ce sont :

le dibromo 2-3 diéthoxy 1-4 butine 2,
le dibromo 2-3 diphénoxy 1-4 butine 2,
le chloro 1 dibromo 2-3 hexène 2,
le dibromo 4-5 octène 2,
le tribromo 1-2-3 hexène 2,
le dibromo 2-3 phényl 1 chloro 4 butène 2,
le dibromo 2-3 phényl 1 butène 2.

BIBLIOGRAPHIE

(1) IOTSISCH : *J. Soc. Phys. Chim. r.*, 1902-**34**-242.
(2) IOTSISCH : *J. Soc. Phys. Chim. r.*, 1906-**39**-252.
(3) LESPIAU : *Ann. Chim. Phys.*, 1912-**8**-27-171.
(4) DUPONT : *Ann. Chim. Phys.*, 1912-**8**-30-485.
(5) GAUTHIER : *Ann. Chim. Phys.*, 1909-**8**-16-334.
(6) LOZACH : *Bull. Soc. Chim.*, 1944-**5**-11-514.
(7) TCHAO YIN LAI : *Thèse Sciences Lyon*, 1932.
(8) I. G. FARBEN : *Industrie*, B. F. 841 500 (30 juillet 1938).
(9) LIANG CHI KWEK : *Thèse Sciences Lyon*, 1932.
(10) LIANG CHI KWEK : *Bull. Soc. Chim.*, 1933-**8**-53-44.
(11) DARZENS : *C. R. Acad. Sc.*, 1911-**152**-1314.
(12) LESPIAU : *C. R. Acad. Sc.*, 1920-**170**-1584.
(13) BOURGUEL : *C. R. Acad. Sc.*, 1923-**177**-688.
(14) BRAUN et LENKE : *Ber.*, 1911-**55** 3536.
(15) DARIER : *C. R. Acad. Sc.*, 1933-**196**-1677.
(16) RADZISWESKY : *Ber.*, **18**-355.

ERRATUM

— Page 11, ligne 12 : *lire* " (3) et " *au lieu de* " et (3) ".
— Page 17, ligne 18 : *lire* " masse " *au lieu de* " passe ".
— Page 22, ligne 10 : *lire*
" $C_6H_5 - CH = CH - COO - CH_2 - C \equiv C - CH_2 - OOC - CH = CH - C_6H_5$ ", *au lieu de*
" $C_6H_5 - CH = CH - COOCH_2 - C \equiv C - CH_2 - COO - CH = CH - C_6H_5$ ".
— Page 24, ligne 40 : *après* " sans pyridine ", *ajouter* " et en milieu éthéré ".
— Page 25, ligne 1 : *après* " élevé ", *ajouter* " que l'éther ".
— Page 28, ligne 26 : *lire* " $C_2H_5O - CH_2 - C \equiv C - CH_2 - OC_2H_5$ ", *au lieu de* " $C_2H_5O - CH_2 - CH \equiv C - CH_2 - OC_2H_5$ ".
— Page 43, ligne 10 :
lire " $CH_2Br - CBr = CBr - CH_2Br$ ", *au lieu de* " $CH_2Br - CBr \equiv CBr - CH_2Br$ ".

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

L'analyse des mélanges de carbures par les méthodes optiques

Vu et approuvé,
Toulouse, le 18 Juin 1947.

Le Doyen
de la Faculté des Sciences
G. DUPOUY.

Vu et permis d'imprimer,
Toulouse, le 18 Juin 1947.

Le Recteur.
Président du Conseil de l'Université,
Paul DOTTIN.

Imprimé en France, chez Brodard et Taupin, Coulommiers-Paris. — 39631-8-1947.